

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-164211

(43)Date of publication of application : 16.06.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/38  
H01M 4/06  
H01M 6/14  
H01M 10/40  
// H01M 4/02

(21)Application number : 10-336405

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 26.11.1998

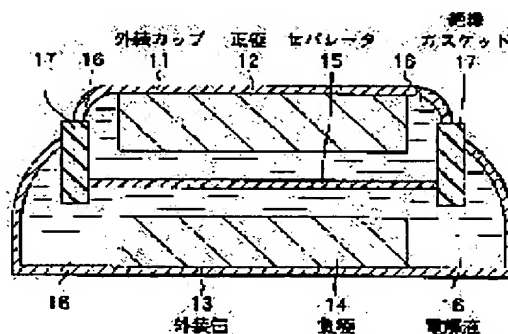
(72)Inventor : YAMAURA KIYOSHI

## (54) POSITIVE ELECTRODE MATERIAL AND BATTERY USING THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To give high electron conductivity to the positive electrode material.

**SOLUTION:** A positive electrode 12 and a negative electrode 14 are arranged opposite to each other through a separator 15, and the electrolyte 16 exists between them. The positive electrode 12 includes positive electrode material including Ca, Si and at least one of Al and B. In this positive electrode material, a part of a network of Si as a quadrivalent element formed by covalent binding is replaced with Al or B as a trivalent element, and Ca ion is housed in this network by a weak ion bond. The positive electrode material is charged in the network of Si, and has high electron conductivity even in the condition that Ca is removed. Consequently, internal resistance of a secondary battery is reduced, and a large discharging capacity is obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-164211

(P2000-164211A)

(43)公開日 平成12年6月16日(2000.6.16)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M	4/38	H 0 1 M	4/38 Z 5 H 0 2 4
	4/06		4/06 J 5 H 0 2 9
	6/14		6/14 Z
	10/40		10/40 Z
// H 0 1 M	4/02		4/02 C

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-336405

(22)出願日 平成10年11月26日(1998.11.26)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 山浦 潔

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(74)代理人 100098785

弁理士 藤島 洋一郎

Fターム(参考) 5H024 AA01 CC03 CC14 DD14 FF19  
FF31

5H029 AJ01 AK01 AL11 AM03 AM04

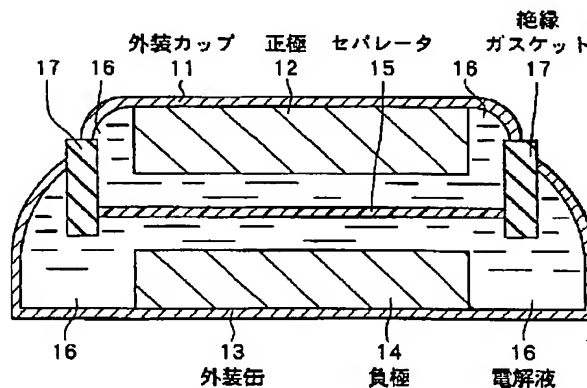
AM05 AM07 BJ03 BJ16

(54)【発明の名称】 正極材料およびそれを用いた電池

(57)【要約】

【課題】 高い電子伝導性を有する正極材料およびそれを用いた電池を提供する。

【解決手段】 セパレータ15を介して正極12と負極14とが対向しており、その間に電解液16が存在する。正極12は、Caと、Siと、AlおよびBのうちの少なくとも一方とを含む正極材料を含有している。この正極材料は、共有結合により形成された4価の元素であるSiのネットワークの一部が3価の元素であるAlまたはBによって置換されると共に、このネットワークの内部に弱いイオン結合によりCaイオンが收容されている。よって、この正極材料はSiのネットワークに電荷を有しており、Caが脱離した状態においても高い電子伝導性を有する。従って、この二次電池は内部抵抗が低減し、大きな放電容量が得られる。



(2)

特開2000-164211

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルシウム（Ca）と、ケイ素（Si）と、アルミニウム（Al）およびホウ素（B）のうちの少なくとも一方を含むことを特徴とする正極材料。

【請求項2】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記正極は、カルシウム（Ca）と、ケイ素（Si）と、アルミニウム（Al）およびホウ素（B）のうちの少なくとも一方を含む正極材料を含有することを特徴とする電池。

【請求項3】 前記電解質は、過塩素酸カルシウム（ $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ ）、ホウフッ化酸カルシウム（ $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ ）、ヘキサフルオロリン酸カルシウム（ $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ ）およびトリフルオロメチルスルホン酸カルシウム（ $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ）のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項2記載の電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カルシウム（Ca）を含む正極材料およびそれを用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯用電子機器の電源として、二次電池の研究開発が活発になされている。これにより、リチウムイオン二次電池およびニッケル水素二次電池は大きな発展を遂げ、現在、高容量の二次電池として種々の携帯用電子機器に使用されている。また、リチウムイオン以外の電荷担体を用いる二次電池としては、マグネシウムイオン二次電池やカルシウムイオン二次電池などが報告されている。

【0003】これらマグネシウムイオン二次電池およびカルシウムイオン二次電池は、2価のイオンであるマグネシウムイオン（ $\text{Mg}^{2+}$ ）あるいはカルシウムイオン（ $\text{Ca}^{2+}$ ）を電荷担体として用いるので、1価のリチウムイオン（ $\text{Li}^+$ ）を電荷担体とするリチウムイオン二次電池よりも大きな容量を得ることが可能であり、大きく期待されている。

【0004】従来、このようなカルシウムイオン二次電池としては、負極に黒鉛あるいはコークスなどの炭素材料を用い、正極に $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_{10}$ 、 $\text{CaFe}_2\text{O}_7$ あるいは $\text{CaFeO}_3$ などのカルシウム含有金属酸化物を用いたものが報告されている（特開平6-163080号公報）。しかし、この二次電池では、カルシウム含有金属酸化物の分子量が大きいために、正極の単位質量当たりの容量がそれほど大きくないという問題があった。

【0005】そこで、このような問題を解決するために、正極材料に上述したカルシウム含有金属酸化物よりも分子量の小さいケイ化カルシウム（ $\text{CaSi}_2$ ）あるいはゲルマニウム化カルシウム（ $\text{CaGe}_2$ ）を用い、正極の単位質量当たりの容量を大きくしたカルシウムイ

オン二次電池が報告された（特開平8-321305号公報）。ここで用いられているケイ化カルシウムまたはゲルマニウム化カルシウムは、共有結合により形成されたケイ素（Si）またはゲルマニウム（Ge）のネットワークの内部に弱いイオン結合によりカルシウムが収容された構造を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようなケイ化カルシウムなどを正極材料に用いた場合、充電の際に正極からカルシウムイオンなどが脱離すると、そのカルシウムイオンなどが脱離したあとに電子伝導性の低いケイ素などのネットワークが残ってしまう。そのため、カルシウムイオンが脱離したあとは正極の電子伝導性が低くなり、電池の内部抵抗が増加して、カルシウムイオンがケイ素などのネットワークの内部に吸蔵されない。よって、充電容量に見合うだけの放電容量を得ることができないという問題があった。

【0007】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高い電子伝導性を有する正極材料およびそれを用いた電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明による正極材料は、カルシウムと、ケイ素と、アルミニウムおよびホウ素のうちの少なくとも一方を含むものである。

【0009】本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、正極は、カルシウムと、ケイ素と、アルミニウムおよびホウ素のうちの少なくとも一方を含む正極材料を含有している。

【0010】本発明による正極材料は、カルシウムおよびケイ素に加えてアルミニウムおよびホウ素のうちの少なくとも一方を含んでいるので、電荷を有している。よって、高い電子伝導性を示す。

【0011】本発明による電池では、カルシウムイオンが電解質を介して負極から正極へ移動し、正極に吸蔵されることにより起電力が得られる。ここで、正極材料は、カルシウムおよびケイ素に加えてアルミニウムおよびホウ素のうちの少なくとも一方を含んでいるので、電荷を有している。よって、正極は高い電子伝導性を有する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0013】本発明の一実施の形態に係る正極材料は、カルシウムと、ケイ素と、アルミニウム（Al）およびホウ素（B）のうちの少なくとも一方を含んでいる。この正極材料は、共有結合により形成された4価の元素であるケイ素のネットワークの一部が、3価の元素であるアルミニウムまたはホウ素によって置換されると共に、このネットワークの内部に弱いイオン結合によりカルシウムが収容された構造を有している。よって、この

正極材料はネットワーク中に電荷を有しており、カルシウムイオンが脱離した状態においても高い電子伝導性を示し、容易にカルシウムイオンを吸蔵することができるようになっている。

【0014】このような構成を有する正極材料は、例えば、ケイ化カルシウムにアルミニウムおよびホウ素のうちの少なくとも一方を適量添加し、アルゴン(Ar)ガスなどの不活性ガス雰囲気中において10時間程度加熱することにより得ることができる。なお、アルミニウムを添加する場合には、加熱温度をアルミニウムの融点(660.4℃)以上とすれば、ケイ化カルシウムとアルミニウムとの反応が促進されるので好ましい。

【0015】このようにして製造される正極材料は、電池の正極を構成する材料として好ましく使用される。ここでは、二次電池を例に挙げ、以下に説明する。

【0016】図1は、本実施の形態に係る正極材料を用いて正極を構成した二次電池の断面構造を表すものである。なお、この二次電池はいわゆるコイン型といわれるものである。この二次電池は、外装カップ11内に收容された円板状の正極12と外装缶13内に收容された円板状の負極14とが、セパレータ15を介して積層されたものである。外装カップ11および外装缶13の内部は液状の電解質である電解液16により満たされており、外装カップ11および外装缶13の周縁部は絶縁ガasket 17を介してかしめられることにより密閉されている。

【0017】外装カップ11および外装缶13は、例えば、ステンレスあるいはアルミニウムなどの金属によりそれぞれ構成されている。外装カップ11は正極12の集電体として機能し、外装缶13は負極14の集電体として機能するようになっている。

【0018】正極12は、例えば、正極活物質として本実施の形態に係る正極材料を含有しており、カーボンブラックやグラファイトなどの導電剤と、ポリフッ化ビニリデンなどのバインダと共に構成されている。ちなみに、この正極12は、例えば、正極材料と導電剤とバインダとを混合して正極合剤を調整したのち、この正極合剤を圧縮成型してペレット形状とすることにより作製される。また、正極材料、導電剤およびバインダに加えて、ホルムアミドあるいはN-メチルピロリドンなどの溶媒を添加して混合することにより正極合剤を調整し、この正極合剤を乾燥させたのち圧縮成型するようによい。その際、正極材料はそのまま用いても、乾燥させて用いてもどちらでもよいが、水と接触すると反応し、正極材料としての機能が損なわれるので、十分に乾燥させることが好ましい。

【0019】負極14は、例えば金属カルシウムにより構成されている。また、負極14は、カルシウムイオンを吸蔵することおよびそれを離脱させることが可能な材料を含む構造とされていてもよい。カルシウムイオンの

吸蔵・離脱が可能な材料としては、例えば導電性ポリマや炭素質材料があるが、炭素質材料の方が単位体積当たりのエネルギー密度が大きいので好ましい。導電性ポリマとしてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどがある。また、炭素質材料としては、熱分解炭素類、ピッチコークス、ニードルコークスもしくは石油コークスなどのコークス類、人造黒鉛類、天然黒鉛類、アセチレンブラックなどのカーボンブラック、ガラス状炭素類、有機高分子材料焼成体、炭素繊維あるいは活性炭などがある。なお、有機高分子材料焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの有機高分子材料を不活性ガス気流中または真空中において500℃以上の適当な温度で焼成したものである。

【0020】ちなみに、負極14が炭素質材料を含む場合には、負極14は例えばポリフッ化ビニリデンなどのバインダと共に構成される。この場合、この負極14は、例えば、炭素質材料とバインダとを混合して負極合剤を調整したのち、得られた負極合剤を圧縮成型してペレット形状とすることにより作製される。また、炭素質材料およびバインダに加えて、ホルムアミドあるいはN-メチルピロリドンなどの溶媒を添加して混合することにより負極合剤を調整し、この負極合剤を乾燥させたのち圧縮成型するようによい。

【0021】セパレータ15は、正極12と負極14とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、カルシウムイオンを通過させるものである。このセパレータ15は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどよりなる合成樹脂製の不織布、またはセラミックフィルム、または多孔質フィルムにより構成されている。

【0022】電解液16は、有機溶媒にカルシウム塩を溶解させたものであり、カルシウム塩が電離することによりイオン伝導性を示すようになっている。カルシウム塩としては、過塩素酸カルシウム( $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ )、ホウフッ化酸カルシウム( $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ )、ヘキサフルオロリン酸カルシウム( $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ )あるいはトリフルオロメチルスルホン酸カルシウム( $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ )などが適当であり、これらのうちの2種以上を混合して用いてもよい。

【0023】有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキソラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネートなどが適当であり、これらのうちの2種以上を混合して用いてもよい。中でも、プロピレンカーボネートまたはビニレンカーボネートなどの環状カーボネート、およびジメチルカーボネート、ジエチル

カーボネートまたはジプロピルカーボネートなどの鎖状カーボネートは電気化学的に安定しているので有機溶媒として好ましい。

【0024】このような構成を有する二次電池は次のように作用する。

【0025】この二次電池では、充電を行うと、正極12を構成する正極材料からカルシウムイオンが離脱し、電解液16を介してセパレータ15を通過して負極14に吸蔵される。そのうち、放電を行うと、例えば負極14に炭素質材料を用いた場合には、負極14からカルシウムイオンが離脱し、電解液16を介してセパレータ15を通過して正極12に戻り正極材料に吸蔵される。ここで、正極12を構成する正極材料は、カルシウムおよびケイ素の他にアルミニウムおよびホウ素のうちの少なくとも一方を含んでおり、電荷を有している。従って、正極12は、カルシウムイオンが離脱した状態（すなわち充電の状態）においても高い電子伝導性を有する。

【0026】このように、本実施の形態に係る正極材料によれば、カルシウムおよびケイ素に加えて、アルミニウムおよびホウ素の少なくとも一方を含むようにしたので、ケイ素のネットワーク中に電荷を有しており、カルシウムイオンが脱離した状態においても高い電子伝導性を得ることができる。よって、離脱したカルシウムを容易に吸蔵することができる。従って、この正極材料を用いて正極を構成すれば、電池の内部抵抗を小さくすることができ、放電容量を大きくすることができる。

【0027】

【実施例】更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0028】（実施例1）まず、高純度化学社製の粉末状のケイ化カルシウムに対して5mol%の割合で粉末状のアルミニウムを添加し、これらをアルゴンガス雰囲気中において690℃で10時間加熱した。これによ

り、カルシウムとケイ素とアルミニウムとを含む灰黒色の粉末状の正極材料を得た。

【0029】次いで、この正極材料90重量部に対して、導電剤であるグラファイトを7重量部およびバインダであるポリフッ化ビニリデンを3重量部の割合で添加し、更に溶媒であるジメチルホルムアミドを加えて混合し正極合剤を調製した。続いて、この正極合剤をジメチルホルムアミドが完全に揮発するまで十分に乾燥させたのち、約60mgを秤取り、約2cm<sup>2</sup>の表面積を有する円板状に加圧成型して正極を作製した。

【0030】そのうち、この正極、金属カルシウムを円板状に打ち抜いた負極、プロピレンカーボネートに過塩素酸カルシウムを溶解させた電解液、およびポリプロピレン性の多孔質膜よりなるセパレータを用いて、図1に示した二次電池と同様のコイン型の二次電池を作製した。なお、ここで用いたカルシウムの量は正極の最大充電能力の数百倍となるようにし、正極の電気化学的性能を制限することがないようにした。

【0031】このようにして得られた二次電池について、電流密度100μA/cm<sup>2</sup>の定電流で充放電を行った。図2にその充電容量と電圧との関係および放電容量と電圧との関係を示す。図2からも分かるように、本実施例の正極材料によれば、充電容量に見合う高い放電容量が得られた。

【0032】また、このようにして得られた二次電池について、電流密度500μA/cm<sup>2</sup>および1000μA/cm<sup>2</sup>の定電流で以下のようにして充放電をそれぞれ行った。すなわち、電池電圧が3.0Vに達するまで充電を行ったのち、電池電圧が4.5Vに達するまで放電を行った。これにより得られた正極材料の単位重量当たりの放電容量を表1および図3に示す。

【0033】

【表1】

電流密度 (μA/cm <sup>2</sup> )	実施例1 (mAh/g)	実施例2 (mAh/g)	実施例3 (mAh/g)	実施例4 (mAh/g)	比較例 (mAh/g)
500	76.440	50.700	73.320	51.480	46.800
1000	61.620	42.900	63.960	37.440	31.200

【0034】（実施例2）ケイ化カルシウムに対して5mol%の割合で粉末状のホウ素を添加して正極材料を作製したことを除き、第1の実施例と同様の条件で二次電池を製造したのち、得られた二次電池について第1の実施例と同様の条件で充放電を行った。これにより得られた正極材料の単位重量当たりの放電容量を表1および図3に合わせて示す。

【0035】（実施例3）ケイ化カルシウムに対して10mol%の割合で粉末状のアルミニウムを添加して正極材料を作製したことを除き、第1の実施例と同様の条件で二次電池を製造したのち、得られた二次電池について第1の実施例と同様の条件で充放電を行った。このと

き得られた正極材料の単位重量当たりの放電容量を表1および図3に合わせて示す。

【0036】（実施例4）ケイ化カルシウムに対して10mol%の割合で粉末状のホウ素を添加して正極材料を作製したことを除き、第1の実施例と同様の条件で二次電池を製造したのち、得られた二次電池について第1の実施例と同様の条件で充放電を行った。これにより得られた正極材料の単位重量当たりの放電容量を表1および図3に合わせて示す。

【0037】（比較例）本実施例に対する比較例として、アルミニウムおよびホウ素を添加せず、ケイ化カルシウムをそのまま正極材料として用い、第1の実施例と

同様にして二次電池を作製した。また、得られた二次電池について第1の実施例と同様の条件で充放電を行った。これにより得られた正極材料の単位重量当たりの放電容量を表1および図3に合わせて示す。

【0038】表1および図3からも分かるように、各実施例の二次電池においては、各電流密度についてそれぞれ比較例の二次電池よりも大きな放電容量が得られた。また、カルシウムとケイ素とアルミニウムとを含む正極材料を用いた実施例1および実施例3の二次電池では、特に大きな放電容量が得られた。

【0039】これらの結果から、本実施例によれば、従来のカルシウムイオン二次電池に比べて、同等な電流密度において正極材料の単位重量当たりの放電容量を大きくできることが分かった。すなわち、正極材料中にアルミニウムまたはホウ素を含むようにすれば、正極材料の単位重量当たりの放電容量が大きいカルシウムイオン二次電池を得られることが分かった。なお、ここでは詳細に説明しないが、ケイ化カルシウムにアルミニウムとホウ素の両方を添加した正極材料を用いた二次電池についても、同様の結果を得ることができる。

【0040】以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および各実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および各実施例においては、本発明の正極材料をコイン型の二次電池に用いる場合について説明したが、ボタン型、ペーパー型、角型あるいはスパイラル構造を有する筒型など他の形状の二次電池についても同様に適用することができる。なお、角型または筒型の二次電池を製造する場合には、正極を次のようにして作製することができる。例えば、本発明の正極材料、導電剤およびバインダに、更にホルムアミドあるいはN-メチルピロリドンなどの溶媒を添加してペースト状の正極合剤を調整し、この正極合剤を正極集電体に塗布し乾燥することにより作製することができる。また、負極も正極と同様に、炭素質材料およびバインダに溶媒を添加してペースト状の負極合剤を調整し、この負極合剤を負極集電体に塗布し乾燥することにより作製することができる。

【0041】また、上記実施の形態および各実施例においては、液状の電解質である電解液を用いた二次電池について説明したが、電解液に代えて、カルシウム塩が溶解された固体状の電解質またはゲル状の電解質を用いるようにしてもよい。固体状の電解質としては、イオン導電性ポリマーにカルシウム塩が溶解または分散されたものなどがあり、ゲル状の電解質としては高分子ポリマーにより電解液が保持されたものなどがあるが、カルシウムイオンによるイオン伝導性を有する電解質であれば他の構成を有するものでもよい。

【0042】更に、上記実施の形態および各実施例においては、本発明の正極材料を二次電池に用いる場合について説明したが、一次電池などの他の電池についても同様に適用することができる。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように本発明による正極材料によれば、カルシウムおよびケイ素と共に、アルミニウムおよびホウ素のうちの少なくとも一方を含むようにしたので、電荷を有しており、カルシウムイオンが脱離した状態においても高い電子伝導性を得ることができる。よって、離脱したカルシウムを容易に吸蔵することができるという効果を奏する。

【0044】また、本発明による電池によれば、正極が本発明の正極材料を含有するようにしたので、電池の内部抵抗を小さくすることができ、放電容量を大きくすることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係る正極材料を用いた二次電池の構成を表す断面図である。

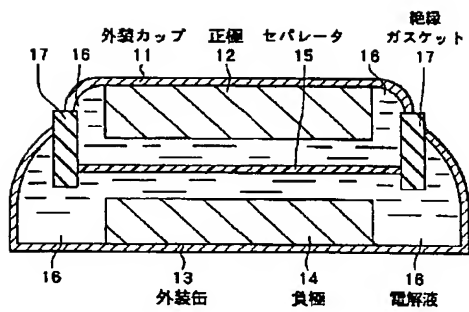
【図2】本発明の実施例1に係る二次電池の充放電容量を表す特性図である。

【図3】本発明の実施例に係る二次電池の電流密度と正極材料の単位重量当たりの放電容量との関係を表す特性図である。

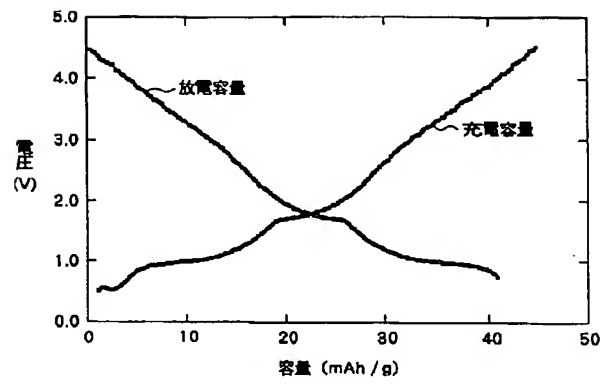
【符号の説明】

11…外装カップ、12…正極、13…外装缶、14…負極、15…セパレータ、16…電解液、17…絶縁ガスケット

【図1】



【図2】



【図3】

